

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 23 b, 5/20

C 07 c, 149/10; C 07 c, 143/02;

C 07 f, 9/38; C 07 d, 73/00;

C 07 c, 129/16

(52)

Deutsche Kl.:

48 a, 5/20

12 o, 23/03; 12 o, 23/01; 12 o, 26/01;

12 q, 27; 12 o, 17/04

(10)

(11)

# Offenlegungsschrift 2025 538

(21)

Aktenzeichen: P 20 25 538.3

(22)

Anmeldetag: 26. Mai 1970

(43)

Offenlegungstag: 21. Oktober 1971

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 2. April 1970

(33)

Land: Amt für Erfindungs- und Patentwesen, Ost-Berlin

(81)

Aktenzeichen: WP 146574

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur galvanischen Glanzverkupferung aus sauren Elektrolyten

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Kombinat VEB Lokomotivbau-Elektrotechnische Werke  
Hans Beimler, X 1422 Hennigsdorf

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72)

Als Erfinder benannt: Ohme, Roland, Dipl.-Chem. Dr., X 1180 Berlin;  
Hörig, Lothar, X 7050 Leipzig; Vieweger, Ulrich, X 7030 Leipzig;  
Strobel, Gisela, X 7039 Leipzig;  
Wiczorek, Günter, X 7113 Markkleeberg

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2025 538

ORIGINAL INSPECTED

10. 71 109 843/1940

13/100

Verfahren zur galvanischen Glanzverkupferung/aus  
sauren Elektrolyten

2025538

Die Erfindung betrifft Verfahren zur galvanischen Abscheidung hochglänzender Kupferschichten aus sauren Elektrolyten.

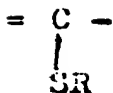
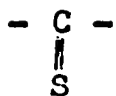
Das elektrolytische Verkupfern ist ein sehr häufig angewandtes Verfahren zur Veredelung der Oberflächen von Metallen und Platten und zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit. Häufig bildet die Kupferschicht eine Unterlage für eine weitere galvanische Behandlung.

An die Qualität der erhaltenen Kupferschichten werden in der Praxis hohe Anforderungen gestellt. Um einwandfrei ebene und glänzende Oberflächen zu erhalten, wird der Überzug mechanisch poliert. Dies erfordert jedoch eine Anzahl von Einzelbearbeitungen, deren Kosten im Verhältnis zum Kostenanteil für die elektrolytische Verkupferung relativ hoch sind. Seit langer Zeit wird deshalb versucht, Kupfer in glänzender Form aus sauren Kupfersalzlösungen abzuscheiden. Es sind eine Vielzahl von Verfahren beschrieben, die mit kornverfeinernden Elektrolytzusätzen wie Leim, Gelatine, Dextrin, Aminosäuren, Aldehydkondensationsprodukten oder mehrwertigen Alkoholen arbeiten. Bessere Ergebnisse werden mit organischen Verbindungen erzielt, die im Molekül neben einer wasserlöslichmachenden Gruppe die Atomgruppierungen

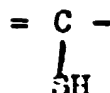
109843/1940

- 2 -

BAD ORIGINAL



- 2 -



2025538

enthalten und in gewissen Stromdichtebereichen Glanz hervorrufen.

Vor allem sind Derivate der Thio- und Dithiokohlensäure als glanzbildende Elektrolytzusätze bekannt, z.B. Thioharnstoffe, Thiocarbamidsäureester, Dithiocarbamidsäureester und Derivate des 2.4.6-Trimerkapto-1.3.5-triazins (Thiocyanursäurederivate). Diese Glanzmittel haben als gemeinsames Kennzeichen ein ausschließlich mit Heteroatomen verknüpftes Kohlenstoffatom und wasserlöslichmachende Gruppen im Molekül. Weiterhin werden substituierte Thioamide und Isothioamide von Carbonsäuren, Thioäthersulfonate, Merkaptoalkansulfonsäuren und eine Reihe von Derivaten der Thiophosphorsäure als glanzbildende Mittel verwendet.

Die praktische Durchführbarkeit der galvanischen Glanzverkupferung hängt von einer Vielzahl wichtiger Faktoren ab, so daß bisher nur wenige der zahlreichen beschriebenen Verfahren technisch durchführbar sind; z.B. müssen die erhaltenen Glanzkupferschichten duktil sein.

Verfahren, die mit Glanzbildnern arbeiten, welche die Atomgruppierung  $>\text{C}=\text{S}$  enthalten (z.B. Thioharnstoffe u.a. Thiokohlensäurederivate), liefern spröde oder unzureichend

109843/1040

- 3 -

BAD ORIGINAL

duktilen Glanzkupferschichten. Alle Verfahren liefern glänzende Kupferüberzüge nur in einem eng begrenzten Stromdichtebereich, d.h. die Oberflächenqualität der Kupferschichten ist an Stellen hoher Stromdichte (an Kanten und Ecken der Werkstücke) von der an ebenen Flächen abgeschiedenen Kupferschicht stark verschieden. Weitere Forderungen der Praxis sind z.B. gutes Haftvermögen, Porenfreiheit der Kupferschichten und möglichst gute Einbringung des Grundmaterials. Im Dauerbetrieb darf durch elektrochemische Veränderung der Elektrolytkomponenten keine Glanzminderung eintreten, die nicht durch Neuzusatz von Glanzmitteln behoben werden kann. Weiter Forderungen der Praxis sind Unempfindlichkeit der Elektrolyten gegen geringe Schwankungen von Temperatur, Chloridkonzentration und Belastung. Das verwendete Glanzmittel soll in geringen Konzentrationen wirksam sein und darf nur langsam verbraucht werden.

Diese Wirkungen sollen weitgehend unabhängig sein von Art und Intensität der Elektrolytbewegung, die z.B. durch mechanisches Rühren, Umpumpen oder durch Einblasen von Preßluft erfolgen kann. Für Regenerierung und Neuansatz des sauren Glanzkupfer-elektrolyten soll das gleiche Mittel eingesetzt werden können. Der Stand der Technik läßt trotz Vorliegen eines umfangreichen empirisch gewonnenen Beobachtungsmaterials noch keine eindeutigen Ursache-Wirkungsbeziehungen (z.B. für Glanzbildung, Duktilität, Stromdichte, Glanzbereich usw.) erkennen. Die den Stand der Technik bildenden Verfahren haben deshalb noch den Mangel, die oben genannten vielfältigen Forderungen der prak-

19843/1940

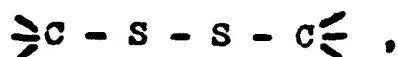
BAD ORIGINAL

tisch n Galvanotechnik ungenügend oder nur teilweise zu erfüllen

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur galvanischen Glanzverkupferung zu entwickeln, das die Abscheidung hochglänzender, duktiler Kupferüberzüge auf Metallen und Platten in einem großen Stromdichtebereich ermöglicht und ein störungsfreies ökonomisches Arbeiten über lange Zeiträume zuläßt. Es sollen porenfreie, gut haftende Kupferschichten abgeschieden werden können, welche eine nachfolgende galvanische Abscheidung anderer Metalle ermöglichen, unabhängig von der Art der Elektrolytbewegung.

Erfindungsgemäß wird zur galvanischen Glanzverkupferung aus sauren Elektrolyten einem üblichen Kupfergrundelektrolyten bei Temperaturen von 15 - 30°C und Stromstärken von 1 - 15 A/dm<sup>2</sup> gleichzeitig zugesetzt:

A) ein Disulfid mit der Gruppierung



das offenkettig, cyclisch oder polymer sein kann und mindestens eine Sulfon- oder Phosphonsäuregruppe enthält und durch weitere wasserlöslich machende Gruppen substituiert sein kann, wobei die polymeren Disulfide die Disulfidgruppierung und die Sulfon- oder Phosphonsäuregruppen mehrmals enthalten (allgemeine Formeln A<sub>1</sub> - A<sub>9</sub>);

$$x - R^2 - y.$$

und in der auf 1 bis 6 C-Atome mindestens eine Sulfon- oder Phosphonsäuregruppe und eine oder mehrere weitere wasserlöslich machende Gruppen enthalten sind.

Die unter B) genannten sauren organischen Verbindungen enthalten als stark saure Gruppen beispielsweise  $\text{-HSO}_3\text{-}$  oder  $\text{-PO(OH)}_2\text{-}$ -Reste und als wasserlöslich machende Gruppen beispielsweise  $\text{-OH}$  oder  $\text{-COOH}$  oder weitere  $\text{-HSO}_3\text{-}$  oder  $\text{-PO(OH)}_2\text{-}$ -Reste, sind aber frei von zweiwertigen Schwefelfunktionen.

2025538

Die unter C) genannten Polyäther können durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und 1.2-Glykolen erhalten werden. Auch einheitliche Polymere des Äthylenoxids oder Propylenoxids oder Copolymerisate dieser Verbindungen sind verwendbar, wobei die endständigen OH-Gruppen ganz oder teilweise mit Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Borsäure verestert oder mit Alkylsulfonsäurerestern veräthert sein können. Oxalkylierungsprodukte von Phenolen oder Aminosulfonsäuren zeigen ebenfalls gute Wirkung.

Die Polyäther C tragen vorzugsweise polare endständige Gruppen wie  $- \text{HSO}_3$ ,  $- \text{OSO}_3\text{H}$ ,  $- \text{PO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Alkyl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$  oder  $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ .

Die unter A bis C genannten Zusätze können dem Grundelektrolyten sowohl als freie Säure als auch in Form von Salzen, wie Akali-, Ammonium-, Magnesium-, Kupfer- oder Aluminiumsalzen, oder als Salze organischer Basen, wie Guanidiniumsalzen, zugesetzt werden.

Es können auch Gemische verschiedener unter A) genannter Disulfide, Gemische verschiedener unter B) genannter saurer organischer Verbindungen und Gemische verschiedener unter C) genannter aliphatischer Polyäther eingesetzt werden.

Das Disulfid (A), die organische Säure (B) und der Polyäther (C) können zu einem Glanzmittelgemisch kombiniert werden, das sowohl zum Neuansatz von saurem Kupfergrund-

109843/1940

BAD ORIGINAL

elektrolyten als auch bei der Regenerierung von erschöpften Grundelektrolyten zugesetzt wird. Man verwendet vorzugsweise einen üblichen sauren Kupferelektrolyten bestehend aus

150 - 240 g/l  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  
40 - 80 g/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  
0,03 - 0,12 g/l  $\text{NaCl}$ ,

dem anstelle von Schwefelsäure auch Sulfamidsäure, Fluorbor-säure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure oder Gemische dieser Säuren zugesetzt werden können. Als Kornverfeinerungsmittel können z.B. Aluminiumsalze beigelegt werden. Die Art der Elektrolytbewegung ist ohne maßgeblichen Einfluß auf die Qualität der abgeschiedenen Glanzkupferschichten.

Es wurde weiter gefunden, daß der für die meisten Fälle ausreichend große Stromdichte-Glanzbereich noch erweitert werden kann, wenn dem Elektrolyten eine kleine Menge einer organischen Base zugesetzt wird, die 2 bis 6 N-Atome enthält, von denen mindestens 2 in der Molekülebene angeordnet sind, z.B.  $\alpha, \alpha$ -Dipyridyl,  $\alpha, \gamma$ -Dipyridyl, Imidazole oder substituierte Guanidine; speziell eignen sich die Verbindungen in Tabelle D. Derartige Zusätze bewirken, daß selbst bei Abscheidung starker Kupferschichten an Stellen höchster Stromdichte (an Ecken und Kanten) gleichmäßige Abscheidung erfolgt.



2025538

Entsprechende Wirkungen werden auch erreicht, wenn man dem Elektrolyten polymere organische Basen, speziell die Verbindungen in der Tabelle E, zusetzt. Diese Verbindungen können durch Polymerisation von Vinylpyridinen oder durch Reaktion von Diaminen oder Guanidinen mit Epihalogenhydrinen oder durch Reaktion von Diepoxiden mit Diaminen erhalten werden. Auch Zusätze von aliphatischen Polyamidinen wirken in dieser Weise.

Die Verbindungen A - E können in folgenden Konzentrationen dem Elektrolyten zugegeben werden:

- A: 0,0005 - 0,5 g/l
- B: 0,0005 - 0,5 g/l
- C: 0,002 - 10 g/l
- D: 0,0003 - 0,040 g/l
- E: 0,0003 - 0,040 g/l

Die technischen Auswirkungen des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß unter Beibehaltung der guten physikalischen Eigenschaften des Mattkupfers glänzende Kupferschichten in weitem Stromdichtebereich abgeschieden werden können, wobei ein ökonomischer Dauerbetrieb dadurch möglich wird, daß nur ein Glanzmittelgemisch für Neuansatz und Regenerierung nötig ist. Das abgeschiedene Kupfer zeichnet sich durch hohen Glanz, sehr gute Duktilität, gutes Haftvermögen und Porenfreiheit aus. Auch bei hohen Stromdichten können starke Schichten einheitlich abgeschieden

2025538

werden, unabhängig von der Art der Elektrolytbewegung.

Schwermetallverunreinigungen wirken sich selbst in hohen Konzentrationen nicht schädlich aus; so haben beispielsweise Eisen und Zink in Mengen von 20 g/l noch keinen nachteiligen Einfluß.

Die hohe Qualität und Gleichmäßigkeit der Glanzkupferschicht erübrigt mechanisches Nachpolieren, wodurch erhebliche Bearbeitungs- und Materialkosten eingespart werden können.

Besondere ökonomisch-technische Auswirkungen ergeben sich dadurch, daß der Elektrolytzusatz praktisch unverändert auf verschiedenen Gebieten einsetzbar ist, z. B. zum Galvanisieren von cyanidisch vorverkupferten Stahl oder von vorvernickeltem Stahl zur Gewinnung glänzender Zwischenschichten für nachfolgende Galvanisierungen (Fahrzeugindustrie, Haushaltgeräteindustrie). Neben der Einsparung von mechanischer Polierarbeit ist auch der geringe Aufwand für Wartung und Entgiftung des Elektrolyten ein besonderer Vorteil. Weitere Anwendungsgebiete des erfindungsgemäßen Verfahrens sind das Glanzverkupfern von Zinkdruckguß und ABS-Kunststoffen (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Pfropfpolymerisate). In der elektrotechnischen Industrie kann das Verfahren zur Herstellung gedruckter Schaltungen und Leiterplatten vorteilhaft eingesetzt werden. Bei der Druckwalzenverkupferung werden hochglänzende, duktile Niederschläge bei hohen Stromdichten erzielt, die nicht mehr geglättet werden müssen und welche sich konturenschärfer ätzen lassen als Mattkupferschichten.

109843/1940

BAD ORIGINAL

Die Erfindung soll anhand von Beispielen näher erläutert werden. Der Grundelektrolyt hat folgende Zusammensetzung:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	220 g/l
$\text{H}_2\text{SO}_4$	60 g/l
$\text{NaCl}$	0,05 g/l

#### Beispiel 1:

Der Grundelektrolyt wird versetzt mit

0,02 g/l	Verbindung 1 (Tab. A) Na-Salz
0,02 g/l	Verbindung 12 (Tab. B)
0,5 g/l	Verbindung 27 (Tab. C)

Als Kathode wird cyanidisch vorverkupfertes Stahlblech verwendet. Man elektrolysiert bei 20 - 30°C mit 1 - 4 A/dm<sup>2</sup> und erhält einen hochglänzenden, porenfreien duktilen Kupferüberzug.

#### Beispiel 2:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit Zusatz von

0,03 g/l	Verbindung 5 (Tab. A) Cu-Salz
0,03 g/l	Verbindung 11 (Tab. B) K-Salz
1,0 g/l	Verbindung 31 (Tab. C)

#### Beispiel 3:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit Zusatz von

0,01 g/l	Verbindung 2 (Tab. A) Cu-Salz
0,02 g/l	Verbindung 20 (Tab. B) Na-Salz
2,0 g/l	Verbindung 29 (Tab. C)

2025538

Beispiel 4:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben mit Zusatz von

- 0,05 g/l Verbindung 1 (Tab. A) Cu-Salz
- 0,04 g/l Verbindung 11 (Tab. B) K-Salz
- 1,5 g/l Verbindung 27 (Tab. C)
- 0,004 g/l Verbindung 33 (Tab. D)

Beispiel 5:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einem vernickelten Stahlblech als Kathode, unter Zusatz von

- 0,02 g/l Verbindung 8 (Tab. A)
- 0,02 g/l Verbindung 23 (Tab. B)
- 0,05 g/l Verbindung 35 (Tab. C)
- 0,02 g/l Verbindung 31 (Tab. C)
- 0,005 g/l Verbindung 43 (Tab. D)

Beispiel 6:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet eine Kathode aus Zinkdruckguß, welche cyanidisch vorverkupfert wurde, und versetzt den Grundelektrolyten mit

- 0,015 g/l Verbindung 9 (Tab. A) Na-Salz
- 0,005 g/l Verbindung 1 (Tab. A) Na-Salz
- 0,025 g/l Verbindung 15 (Tab. B)
- 2,0 g/l Verbindung 29 (Tab. C)
- 0,004 g/l Verbindung 46 (Tab. D)

Beispiel 7:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben und setzt pro Liter Grundelektrolyt eine vorgefertigte Lösung von

0,01 g/l Verbindung 1 (Tab. A) Na-Salz,

0,005 g/l Verbindung 11 (Tab. B)

0,01 g/l Verbindung 16 (Tab. B)

0,004 g/l Verbindung 35 (Tab. C)

2,0 g/l Verbindung 29 (Tab. C)

zu.

Beispiel 8:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, verwendet jedoch als Kathode chemisch vorverkupferten ABS-Kunststoff (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymerisat).

Beispiel 9:

Man verfährt wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit einem Grundelektrolyten, der zusätzlich 10 g  $H_3PO_4$ /l enthält.

In den allgemeinen Formeln bedeuten:

R und R<sup>1</sup> = -H, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, wobei R und R<sup>1</sup> gleich oder verschieden sein können;

R<sup>2</sup> = linearer oder verzweigter Alkylidenrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein Phenylrest;

R<sup>3</sup> = -H, -CH<sub>3</sub>;

R<sup>4</sup> = linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen;

Z = -H, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -PO(OH)<sub>2</sub>, -SH, -COOH;

X und Y = -H, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -PO(OH)<sub>2</sub>, wobei X und Y gleich oder verschieden sein können;

Q<sup>1</sup> und Q<sup>2</sup> = -SO<sub>3</sub>H, -PO(OH)<sub>2</sub>, -B(OH)<sub>2</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>4</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-,  
NH<sub>2</sub>-R<sup>2</sup>-, HO<sub>3</sub>S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, HO<sub>3</sub>S-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-,  
HO<sub>3</sub>S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-, H

n = die Zahlen 0, 1, 2,

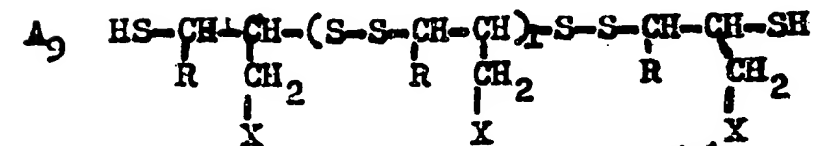
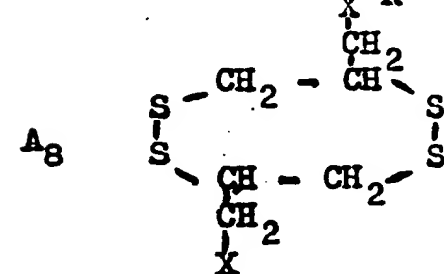
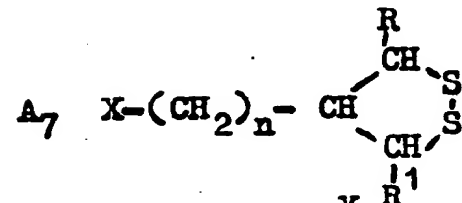
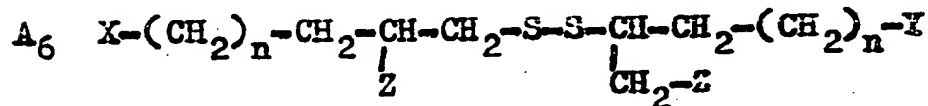
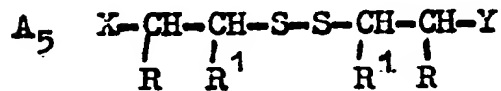
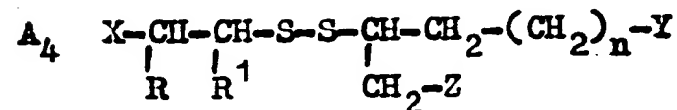
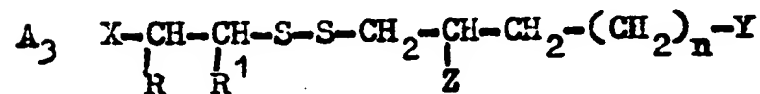
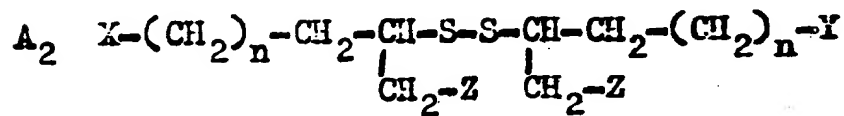
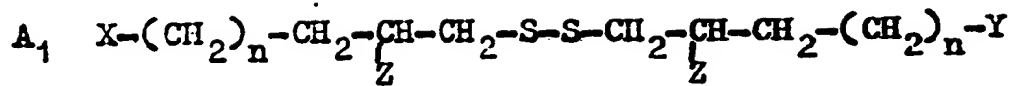
m = die Zahlen 4 - 150,

i = die Zahlen 2 - 12,

j = die Zahlen 2 - 5.

A<sub>1</sub> - A<sub>9</sub>

2025538



C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub>

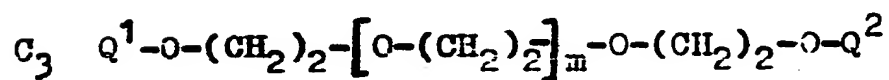
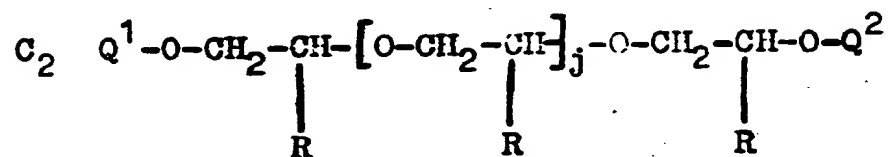
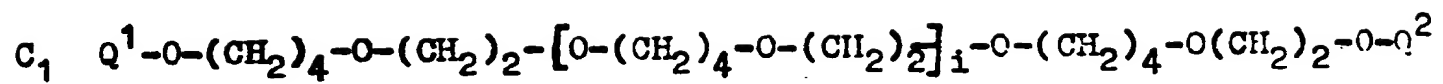
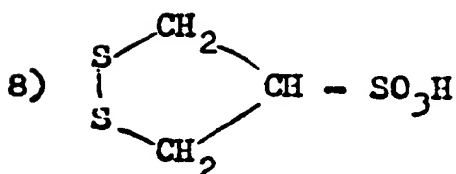
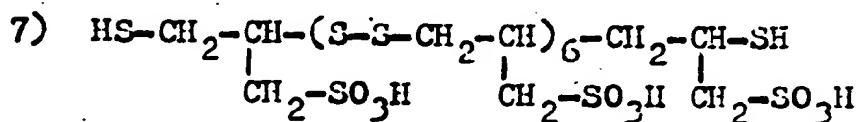
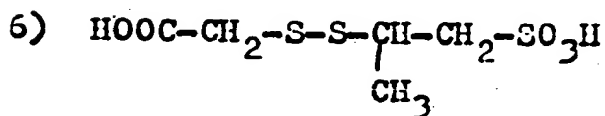
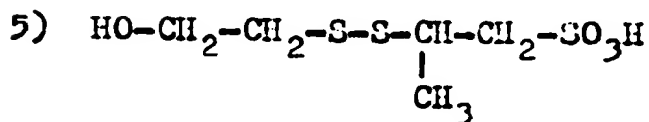
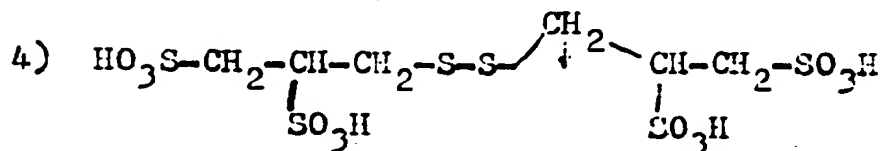
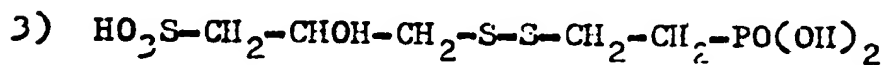
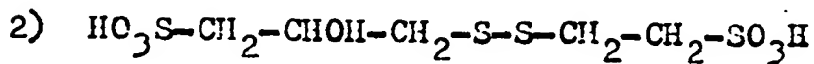
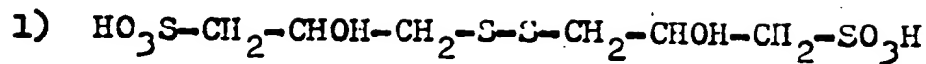


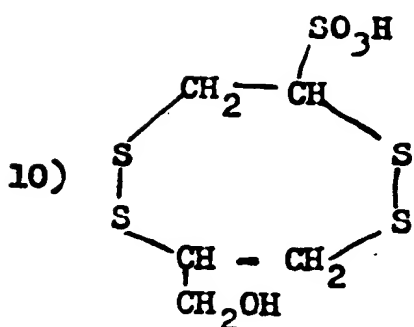
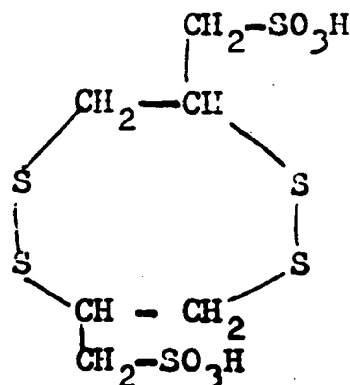


Tabelle A

2025538



9)



109843/1940

Tabelle B

2025538

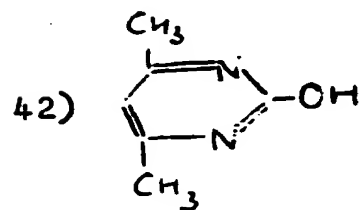
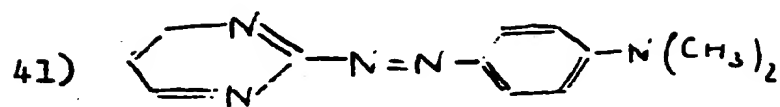
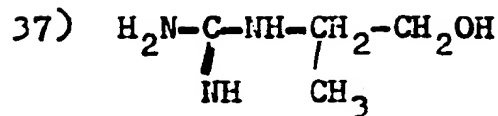
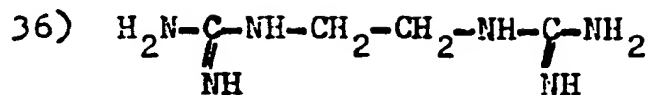
- 11)  $\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
- 12)  $\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
- 13)  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
- 14)  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2$
- 15)  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{PO}(\text{OH})_2$
- 16)  $\text{HO}_3\text{SO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
- 17)  $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
- 18)  $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2$
- 19)  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
- 20)  $\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
- 21)  $(\text{HO})_2\text{OP}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2$
- 22)  $\text{HO}_3\text{S}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$
- 23)  $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$  (o, m, p)
- 24)  $(\text{HO})_2\text{OP}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$  (o, m, p)
- 25)  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$  (o, m, p)

Tabelle C

2025538

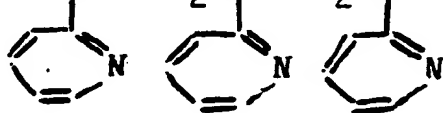
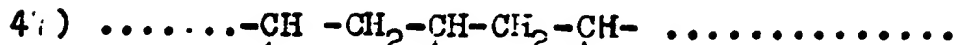
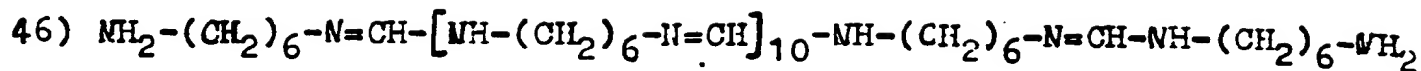
- 26)  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
- 27)  $(\text{HO})_3-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{100}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
- 28)  $(\text{HO})_3-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{150}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_3$
- 29)  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{100}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
- 30)  $\text{tert.Octyl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
- 31)  $\text{HO}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}})_{10}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}_2-\text{OSO}_3\text{H}$
- 32)  $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}_2-(\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{20}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$
- 33)  $\text{HO}_3-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{10}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
- 34)  $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_{20}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$
- 35)  $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_{5}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{OH}$

Tabelle D

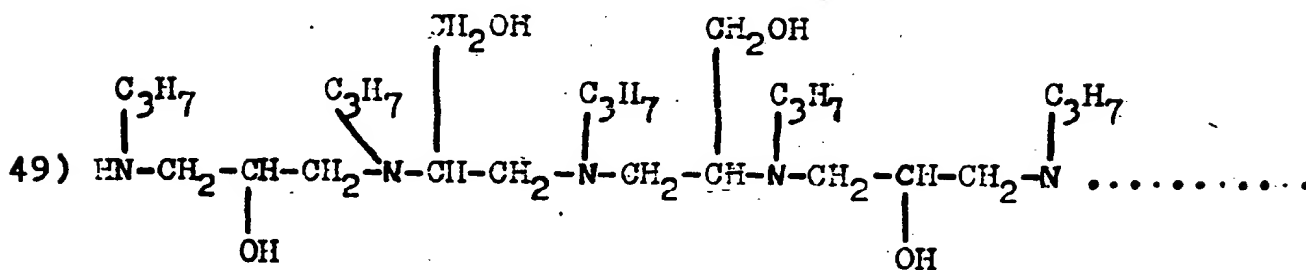


2025538

Tabelle E



MG 200 - 1000



MG 300 - 1000

109843/1940

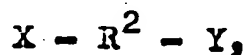
1. Verfahren zur galvanischen Glanzverkupferung aus sauren Elektrolyten, dadurch gekennzeichnet, daß einem üblichen Kupfergrundelektrolyten bei Temperaturen von 15 - 30°C und Stromstärken von 1 - 15 A/dm<sup>2</sup> gleichzeitig zugesetzt werden:

A) ein Disulfid mit der Gruppierung



das offenkettig, cyclisch oder polymer sein kann und mindestens eine Sulfon- oder Phosphonsäuregruppe enthält und durch weitere wasserlöslich machende Gruppen substituiert sein kann, wobei die polymeren Disulfide die Disulfidgruppierung und die Sulfon- oder Phosphonsäuregruppe mehrmals enthalten;

B) eine saure organische Verbindung der allgemeinen Formel



in der bedeuten:

X und Y = -H, -OH, -SO<sub>3</sub>H, -PO(OH)<sub>2</sub>, wobei X und Y gleich oder verschieden sein können;

R<sup>2</sup> = linearer oder verzweigter Alkylidenrest mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein Phenylrest;

und in der auf 1 bis 6 C-Atome mindestens eine Sulfon- oder Phosphonsäuregruppe und eine oder mehrere weitere wasserlöslich machende Gruppen enthalten sind;

109843/1940

- C) einen aliphatisch n P lyäther mit 6 bis 150 Äther-  
O-Atomen, wobei die die O-At me verbindenden Alkyliden-  
reste aus 2 bis 5 C-Atomen bestehen und gleich oder  
verschieden sein können.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
die unter A bis C genannten sauren Verbindungen als  
Salze anorganischer oder organischer Basen eingesetzt  
werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet,  
daß Gemische verschiedener unter A) genannter Disulfide,  
Gemische verschiedener unter B) genannter saurer orga-  
nischer Verbindungen und Gemische verschiedener unter  
C) genannter aliphatischer Polyäther eingesetzt werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,  
daß Disulfid (A), organische Verbindung (B) und Poly-  
äther (C) zu einem Glanzmittelgemisch kombiniert werden,  
das sowohl zum Neuansatz von saurem Glanzkupferelektro-  
lyten als auch bei der Regenerierung von erschöpftem  
Glanzkupferelektrolyten zugesetzt werden kann.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,  
daß dem Elektrolyten organische Basen mit 2 bis 6 N-Atom n,  
von denen mindestens 2 N-Atome<sup>in</sup> der Molekülebene angeordnet  
sind, zugesetzt werden.

2025538

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyt n polymer organisch Basen, vorzugsweise Polyvinylpyridine, Polyamidine oder Polybasen aus Diaminen und Diepoxiden, aus Diaminen und Epihalogenhydrinen oder aus Guanidinen und Epihalogenhydrinen zugesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß dem Elektrolyten Schwefelsäure, Sulfamidsäure, Fluorborsäure, Phosphorsäure, Polynosphorsäure oder Gemische dieser Säuren zugesetzt werden.

109843/1940



Bericht über die Veröffentlichungen zum Stand der Technik

1. Dettner, H.W. und Elze, J.:  
Handbuch der Galvanotechnik  
Carl Hauser Verlag München, 1964/66
2. Strauß, W.:  
"Die Chemie der sauren Glanzkupferbäder"  
Vortrag gehalten auf der Tagung INTERFINISH 68,  
Hannover, 5. - 9.5.68
3. Gerlach, J.; Lieber, H.W. und Pawlek, F.:  
"Anwendungsmöglichkeiten organischer Inhibitoren  
für die Kupferraffinationselektrolyse"  
Metall 21 (1967) H. 11, S. 1130 - 1135
4. Resch, H.:  
"Untersuchungen über die Einwirkung von organischen  
Verbindungen auf die Elektrokristallisation des  
Kupfers aus schwefelsauren Elektrolyten"  
Diss.-Arbeit TU-Dresden, 1966

